

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-104218
(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl. A61L 2/16
C09D 5/14

(21)Application number : 09-266210

(71)Applicant : KANEBO LTD
KANEBO KASEI KK

(22)Date of filing : 30.09.1997

(72)Inventor : KIMURA YOSHIKAZU
ISHIDA MASAYA

(54) ANTIMICROBIAL PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to maintain for a long period the uniform dispersion of an antimicrobial paste with which an antimicrobial coating film is obtd. by mixing the paste with a coating material, etc., and coating the mixture, by dispersing inorg. antimicrobial powder into a medium consisting of a surfactant liquid consisting essentially of a surfactant at a specific ratio to the entire part of the medium.

SOLUTION: The antimicrobial paste used for the antimicrobial coating material, etc., with which the antimicrobial coating film is obtainable simply by its coating is prep'd. by dispersing and incorporating the inorg. antimicrobial powder of 3 to 80 wt.% per the entire part into the medium consisting of the surfactant liquid consisting essentially of the surfactant. At this time, the inorg. antimicrobial powder to be used is preferably silver zeolite based antimicrobial powder having an average particle size of 0.1 to 10 µm and the surfactant is preferably phosphoric ester based copolymer or org. denatured organopolysiloxane. The antimicrobial paste obtd. in such a manner is capable of preventing flocculation and settlement for a long period and the formation of the coating film having a uniform antimicrobial effect is made possible by its coating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-12520

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 03.07.2003

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-104218

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 6 1 L 2/16

A 6 1 L 2/16

Z

C 0 9 D 5/14

C 0 9 D 5/14

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願平9-266210

(71)出願人 000000952

鐘防株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(22)出願日 平成9年(1997)9月30日

(71)出願人 000104294

カネボウ化成株式会社

大阪府大阪市北区南森町1丁目4番19号

(72)発明者 木村 由和

大阪府大阪市住吉区東粉浜2-1-33

(72)発明者 石田 昌也

大阪府大阪市都島区友渕町1-6-7-301

(74)代理人 弁理士 西藤 征彦

(54)【発明の名称】 抗菌性ペースト

(57)【要約】

【課題】長期にわたって均一分散を維持することができ、塗工時に簡単に塗料等と混合して塗料中に均一分散させることのできる、使い勝手に優れた抗菌性ペーストを提供する。

【解決手段】界面活性剤を主成分とする界面活性剤液からなる媒体中に、全体に対し3~80重量%の無機系抗菌性粉末を分散含有させた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 界面活性剤を主成分とする界面活性剤液からなる媒体中に、全体に対し3～80重量%の無機系抗菌性粉末が分散含有されていることを特徴とする抗菌ペースト。

【請求項2】 上記無機系抗菌性粉末が、平均粒子径0.1～10μmの銀ゼオライト系抗菌性粉末である請求項1記載の抗菌性ペースト。

【請求項3】 上記界面活性剤が、リン酸エステル系共重合物もしくは有機変性オルガノポリシロキサンである請求項1または2記載の抗菌性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、塗料等に混ぜて塗工することにより抗菌性塗膜を得ることのできる抗菌ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、快適性の維持および衛生管理を目的として、抗菌・防かび・防臭に関する多種多様な商品が出回っている。それに伴い、塗工するだけで簡単に抗菌性塗膜を得ることのできる抗菌性塗料や抗菌性コーティング剤が、注目を集めている。

【0003】 これらは、例えば携帯電話機や車のハンドル等に対する抗菌性ハードコートや、抗菌性フローリング床材等、メーカー側が製品に抗菌性を付与するために不可欠であり、また家庭用としても、充分に需要が見込まれるものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記抗菌性塗料等に配合される抗菌剤は、一般に無機系抗菌性粉末であり、これは塗料に対する分散性が悪いという問題を有している。このため、実際には、塗料（以下コーティング剤等も含む）と抗菌剤とを別個に用意し、塗工時に、その都度、双方を混ぜ合わせて塗工する、という煩雑な作業を行っている場合が多い。しかも、この作業時には抗菌剤の飛散を伴うため、作業者の健康を損なうおそれがある。そこで、塗料構成溶剤と抗菌剤とを予め予備混合しておくことも一部で試みられているが、やはり均一に分散した状態を長時間維持することができず、保管時や搬送時に凝集、沈降しやすい。このため、塗工時に、再度充分に攪拌する必要があり、手間を要する。また、沈降した無機系抗菌性粉末の層が堅い層（ハードケーキ）となって再分散できなくなる場合もある。そして、なによりも、上記無機系抗菌性粉末が均一に分散しにくいことから、二次凝集による分布の偏りを生じ、得られる塗膜の抗菌効果にはらつきが生じることが最も大きな問題となっている。

【0005】 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、長期にわたって均一分散を維持することができ、塗工時に簡単に塗料等と混合して塗料中に均一分散

させることのできる、使い勝手に優れた抗菌性ペーストの提供をその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明の請求項1記載の抗菌性ペーストは、界面活性剤を主成分とする界面活性剤液からなる媒体中に、全体に対し3～80重量%の無機系抗菌性粉末が分散含有されているという構成をとる。

【0007】 また、本発明の請求項2記載の抗菌性ペーストは、上記請求項1記載の抗菌性ペーストのなかでも、上記無機系抗菌性粉末が、平均粒子径0.1～10μmの銀ゼオライト系抗菌性粉末であるという構成をとる。

【0008】 さらに、本発明の請求項3記載の抗菌性ペーストは、上記請求項1記載の抗菌性ペーストのなかでも、上記界面活性剤が、リン酸エステル系共重合物もしくは有機変性オルガノポリシロキサンであるという構成をとる。

【0009】 なお、本発明において、「界面活性剤を主成分とする」とは、全体が界面活性剤のみからなる場合も含む趣旨で用いている。

【0010】

【発明の実施の形態】 つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

【0011】 本発明の抗菌性ペーストは、界面活性剤液と無機系抗菌性粉末とを用いて得られるものである。

【0012】 上記界面活性剤液としては、各種界面活性剤からなる液状体が用いられるが、常態で液状でないものは、塗料との混合使用が問題とならない溶剤等の液体成分を併用することにより液状体にして用いることができる。

【0013】 上記界面活性剤としては、例えば、アルケニルコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、高級アルコール硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ジアルキルスルホサクシネート塩、アルキルリン酸エステル塩、リン酸エステル系共重合体、ポリカルボン酸型高分子界面活性剤等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、有機変性オルガノポリシロキサン等のノニオン性界面活性剤、アルキルベタイン、アミドベタイン等のベタイン型両性界面活性剤等があげられる。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0014】 なかでも、無機系抗菌性粉末に対する凝集・沈降防止効果が高い点において、アニオン性界面活性剤であるアルキルリン酸エステル塩やリン酸エステル系共重合体、ノニオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、有機変性オルガノポリシロキサン等が好

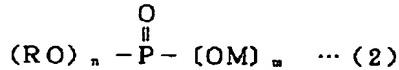
適である。

【0015】また、無機系抗菌性粉末として銀イオンを含むものを用いる場合があるが、その場合は、銀イオンと反応して塗料に変色を生じさせないことが重要な要件となる。そこで、銀イオンに対し変色しないという点において、アニオン性界面活性剤であるジアルキルスルホサクシネートエステル塩、アルキルリン酸エステル塩やリン酸エステル系共重合体、ノニオン性界面活性剤である有機変性オルガノポリシロキサン等が好適である。ただし、塗料の変色が問題とならないような用途に対しては、変色しうる界面活性剤を用いても差し支えはない。

【0016】したがって、凝集・沈降防止作用に優れ、かつ銀イオンに対する変色性のない界面活性剤として、リン酸エステル系共重合体もしくは有機変性オルガノポリシロキサン等が好適である。

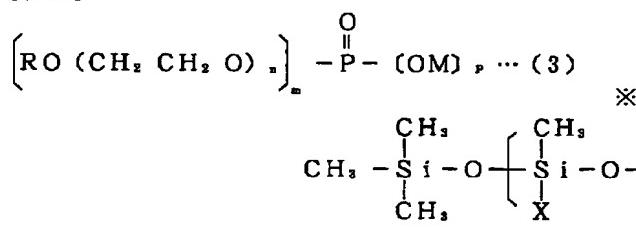
【0019】

【化2】



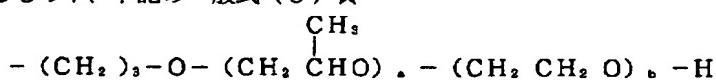
【0020】

【化3】



【0024】なお、上記一般式(4)において、Xは有機変性によってシロキサン骨格に導入される一価の有機基であり、例えばポリエーテル基、アルキル基、アミノ基、脂肪酸残基、エポキシ基等があげられるが、なかでもエーテル結合を2個以上有するポリエーテル基が好適である。そして、特に、エチレンオキサイド(EO)とプロピレンオキサイド(PO)の共重合付加物からなるポリエーテル基が好適である。

【0025】上記ポリエーテル基としては、例えば下記の一般式(5)で示されるものや、下記の一般式(6)★

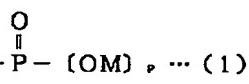


* リシロキサンを用いることが特に好適である。これらを用いることにより、塗料の用途や無機系抗菌性粉末の種類にかかわらず、広範な用途に適した抗菌性ペーストを得ることができる。なお、上記リン酸エステル系共重合体を用いた抗菌性ペーストは、各種溶剤系塗料に添加して用いることができ、上記有機変性オルガノポリシロキサンを用いた抗菌性ペーストは、溶剤系塗料に添加できる外、水性塗料にも添加して用いることができる。

【0017】上記リン酸エステル系共重合体としては、10 例えは下記の一般式(1)～(3)で示されるものがあげられる。

【0018】

【化1】



※ 【0021】なお、上記一般式(1)～(3)において、R、Mはともに二価の有機基で、互いに同じであっても異なっていてもよい。

【0022】また、上記有機変性オルガノポリシロキサンとしては、例えは下記の一般式(4)で示されるものがあげられる。

【0023】

【化4】

… (4)

★で示されるものがあげられる。なお、一般式(5)で示されるポリエーテル基は、EO・PO共重合付加物の末端がアリルアルコールの形になっているものをシロキサン骨格に導入して得られる。また、一般式(6)で示されるポリエーテル基は、EO・PO共重合付加物の末端がアルコールの形になっているものをシロキサン骨格に導入して得られる。

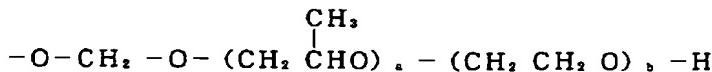
【0026】

【化5】

… (5)

【0027】

【化6】



… (6)

【0028】また、本発明に用いることのできる有機変性オルガノポリシロキサンとしては、前記一般式(4)で示される有機変性オルガノポリシロキサンのようにシロキサン骨格の両側および末端に結合する基が全てCH₃である(有機変性基Xを除く)必要はなく、その部分に水素や各種の一価の有機基(互いに同じであっても異なっていてもよい)が結合した構成になっていても差し支えはない。

【0029】そして、本発明において用いられる界面活性剤としては、疎水性と親水性のバランスが、HLB 12~18の範囲内となるよう設定されたものが好適である。すなわち、HLBが上記範囲を外れるものは、無機系抗菌性粉末に対する凝集・沈降防止効果が充分でない傾向がみられる。

【0030】一方、本発明において、上記界面活性剤を主成分とする界面活性剤液に配合される無機系抗菌性粉末としては、従来公知のどのようなものであっても差し支えはないが、例えば抗菌性金属イオンをゼオライトに担持させたもの、リン酸ジルコニウム、シリカゲル、粘土鉱物、シリカアルミナ、メタ珪酸アルミニン酸、マグネシウム、ガラス等があげられ、なかでもゼオライト系のものが好適に用いられる。

【0031】上記抗菌性金属イオンとしては、銀、亜鉛、銅、コバルト等があげられ、単独もしくは2種以上併用して用いられる。なかでも、銀もしくは亜鉛が好適である。そして、抗菌性の点において、銀が最適である。

【0032】また、上記ゼオライトとしては、天然または合成品のいずれも使用可能である。例えば、天然のゼオライトとしては、アナルシン、チャバサイト、エリオナイト、モルデナイト等が好適であり、合成ゼオライトとしては、A-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト、ハイシリカゼオライト等が好適である。特に好ましいのは、合成ゼオライトであるA-型ゼオライト、X-型ゼオライト、Y-型ゼオライト、ハイシリカゼオライトおよび天然モルデナイトである。

【0033】そして、このような無機系抗菌性粉末としては、平均粒子径が0.1~10μmのものが好適である。すなわち、平均粒子径が0.1μm未満の粉末を形成することは技術的に容易でなく、逆に平均粒子径が10μmを超えると分散安定性が悪くなる傾向がみられ、得られる塗膜に均一な抗菌性を付与することが難しくなるからである。そして、なかでも平均粒子径が0.5~5.0μmのものが特に好適である。

【0034】本発明の抗菌性ペーストは、前記界面活性

剤液を媒体として用い、これに上記無機系抗菌性粉末を適宜の割合で配合して均一に攪拌することにより、簡単に得ることができる。ただし、無機系抗菌性粉末の配合割合は、全体に対し3~80重量%(以下「%」と略す)に設定しなければならない。すなわち、無機系抗菌性粉末が3%よりも少ないと、これを塗料に添加して抗菌性塗膜を得る場合に、充分な抗菌効果を得ることができず、逆に80%を超えると、抗菌性ペーストが高粘度になりすぎて塗料に対する添加混合作業が困難になるからである。そして、そのなかでも10~60%の範囲内に設定することが、取り扱い上便利である。

【0035】このようにして得られた抗菌性ペーストは、媒体である界面活性剤液中に、無機系抗菌性粉末が均一に分散含有されており、長期にわたって凝集・沈殿を生じることがない。このことは、無機系抗菌性粉末の1個1個が界面活性剤に覆われて立体障害もしくは電気的な反発により互いに距離を保った状態で安定化することによるものと考えられる。

【0036】したがって、塗料(ベース樹脂のみからなる場合も含む)に、本発明の抗菌性ペーストを適宜の割合で添加することにより、所定濃度の抗菌性塗料を簡単に得ることができる。そして、このようにして得られた抗菌性塗料においても、その中に分散含有されている無機系抗菌性粉末が経時的に凝集・沈殿を生じることがないため、塗工により、均一な抗菌効果を備えた塗膜を得ることができる。

【0037】なお、本発明の抗菌性ペーストを塗料に添加する場合、添加された塗料中における無機系抗菌性粉末の含有量は、無機系抗菌性粉末の種類や要求される抗菌の程度等にもよるが、通常、塗料全体に対し、0.05~15%程度に設定されると好適である。すなわち、0.05%未満では得られる塗膜の抗菌効果が低く、逆に15%を超えると塗膜形成能が低下するおそれがあるからである。

【0038】つぎに、実施例について、比較例と併せて説明する。

【0039】

【実施例1】無機系抗菌性粉末として、パクテキラーMB-102GS(鐘紡社製、ゼオライトに対し3%の銀イオンを担持させたもの、平均粒子径1.5μm)を準備し、界面活性剤液として、BYK110(ピック・ケミー社製、リン酸エステル系共重合体を主成分とする界面活性剤)を準備した。上記無機系抗菌性粉末35重量部(以下「部」と略す)と、上記界面活性剤液65部とを混合し、均一に攪拌することにより、目的とする抗

、菌性ペーストを得た。このものは、24時間放置しても、無機系抗菌性粉末の沈降が全く生じず、優れた分散安定性を備えている。また、10日間放置した場合、無機系抗菌性粉末が沈降して二層に分離するが、上記沈降層は堅い層（ハードケーキ）を形成することなく、容器ごと振とうすることにより、簡単に再分散させることができた。

【0040】

【実施例2】界面活性剤液として、ポリフローKL245（共栄社化学社製、有機変性オルガノポリシロキサンを主成分とする界面活性剤）を準備した。それ以外は上記実施例1と同様にして、目的とする抗菌性ペーストを得た。このものも、24時間放置しても、無機系抗菌性粉末の沈降が全く生じず、優れた分散安定性を備えている。また、10日間放置した場合、無機系抗菌性粉末が沈降して二層に分離するが、上記沈降層は堅い層（ハードケーキ）を形成することなく、容器ごと振とうすることにより、簡単に再分散させることができた。

【0041】

【比較例1】媒体として、界面活性剤液を用いず、従来用いられていた塗料溶剤（キシレン）を用いた。それ以*

*外は上記実施例1と同様にして、比較例となる無機系抗菌性粉末分散液を得た。このものは、24時間放置後には無機系抗菌性粉末が100%沈降してしまい、分離安定性の悪いものであった。また、10日間放置した場合、上記沈降層が堅い層（ハードケーキ）を形成し、これを取り出すことができなかった。

【0042】

【実施例3～9、比較例2、3】実施例1と同様の無機系抗菌性粉末および界面活性剤液を用い、下記の表1、表2に示す配合割合で混合し、無機系抗菌性粉末の配合割合の異なる各種の実施例品および比較例品を得た。これらの25°Cにおける粘度を、B型粘度計を用いて測定するとともに、その取り扱い容易性について下記の3段階で評価した。これらの結果について、下記の表1、表2に併せて示す。

【0043】〔取り扱い容易性の評価〕

○：取り扱いに支障なし

△：やや取り扱いににくい

×：取り扱いにくく作業に支障が生じる

【0044】

【表1】

		比較例 2	実 施 例			
			3	4	5	6
組成 部	無機系抗 菌性粉末	0	3	5	10	35
界面活性 剤液	100	97	95	90	65	
粘度 (cps)	50～70	80～90	100～ 150	300～ 400	600～ 700	
取り扱い容易 性	○	○	○	○	○	

【0045】

※ ※ 【表2】

		実 施 例	比 較 例 3	
			7	8
組成 部	無機系抗 菌性粉末	50	60	80
界面活性 剤液	50	40	20	10
粘度 (cps)	900～ 1000	1100～ 1500	3000～ 3500	5000～ 6000
取り扱い容易 性	○	○	△	×

【0046】上記の結果から、無機系抗菌性粉末の配合割合は80%以下であることが必要であることがわかる。

【0047】

【応用例1、2、対照例1、2】実施例2で得られた抗菌性ペーストを用い、下記の表3、表4に示す配合割合

でベース樹脂（ウレタン樹脂）と混合し、無機系抗菌性粉末の配合割合の異なる3種類の抗菌性塗料を調製した。また、対照例として、実施例2に用いた無機系抗菌性粉末を直接、上記と同様のベース樹脂に混合して、3種類の抗菌性塗料を調製した。そして、これらの抗菌性塗料について、フィルム密着法（1997年9月5日、

、綿維社発行、「抗菌のすべて」第177頁右欄下から第7行目～第178頁右欄第29行目に記載されている)

により、抗菌効果を評価した。その結果を、下記の表

3、表4に併せて示す。なお、初期菌数は、大腸菌が

* 5.7×10^5 であり、黄色ブドウ状球菌が 8.2×10^5 であった。

【0048】

【表3】

		応用例		対照例	
		1	2	1	2
(部)	ベース樹脂 ※	100	100	100	100
	無機系抗菌性粉末 (粉末そのもの)	—	—	1	2
	抗菌性ペースト(抗菌性粉末換算)	2.9 (1.01)	6 (2.1)	—	—
評価	大腸菌	10以下	10以下	10以下	10以下
	黄色ブドウ状球菌	10以下	10以下	4.2×10^5	1.8×10^5

※ウレタン樹脂

【0049】

※※【表4】

	目的物	塗工面の材質	塗料のベース樹脂	無機系抗菌性粉末の含有量(%)※
応用例3	抗菌ステンレス	ステンレス	ウレタン樹脂	1.5
応用例4	抗菌性漆器	ABS樹脂	ウレタン樹脂	1.0
応用例5	抗菌性マイク	PET-PCアロイ	UV樹脂	1.0
応用例6	抗菌性人工大理石	アクリル樹脂	アクリルシリコン樹脂	1.0
応用例7	抗菌性鋼板(家電用)	鋼板	ウレタン樹脂	1.0
応用例8	抗菌性手すり	PVC	ウレタン樹脂	1.0

※塗料全体に対する無機系抗菌性粉末の含有量(重量%)

【0050】

【応用例3～8】実施例1の抗菌性ペーストを、下記の表5に示す条件で各種塗料と混ぜて塗工を行い、抗菌性塗膜を得た。そして、塗工前後における菌数(1ミリリ

ットル当たり)を、寒天平板培養法により計測し、その結果を下記の表5に併せて示した。

【0051】

【表5】

	抗 菌 効 果 の 評 価		
	菌の種類	未塗工面 の菌数	塗工面の菌数 (塗 工後の経過時間)
応用例 3	大腸菌	10 ⁵	< 10 (24hr)
	メチル耐性黄色ブドウ状球菌	10 ⁵	< 10 (24hr)
応用例 4	大腸菌	10 ⁵	< 10 (24hr)
	黄色ブドウ状球菌	10 ⁵	< 10 (24hr)
	カンディダ	10 ⁵	< 10 (6hr)
応用例 5	黄色ブドウ状球菌	10 ⁵	< 10 (24hr)
応用例 6	大腸菌	10 ⁵	< 10 (24hr)
	メチル耐性黄色ブドウ状球菌	10 ⁵	< 10 (24hr)
	"	10 ⁵	< 10 (100hr)※
応用例 7	大腸菌	10 ⁵	< 10 (24hr)
応用例 8	大腸菌	10 ⁵	10 (24hr)
	メチル耐性黄色ブドウ状球菌	10 ⁵	< 10 (24hr)

※ウェザーメーター(耐候促進試験機)による100時間照射を行った。

[0052]

【発明の効果】以上のように、本発明の抗菌性ペーストは、媒体である界面活性剤液中に、無機系抗菌性粉末が均一に分散含有されており、長期にわたって凝集・沈殿を生じることがない。したがって、本発明の抗菌性ペーストを、所定の塗料（ベース樹脂のみからなる場合も含む）に、適宜の割合で添加することにより、所定濃度の抗菌性塗料を簡単に得ることができる。そして、このようにして得られた抗菌性塗料においても、その中に分散含有されている無機系抗菌性粉末の分散安定性が良好であるため、塗工により、均一な抗菌効果を備えた塗膜を

得ることができる。

【0053】そして、本発明の抗菌性ペーストのなかでも、無機系抗菌性粉末として、平均粒子径が0.1～10μmの銀ゼオライト系抗菌性粉末を用いたものは、特に優れた抗菌性と分散安定性を備えている。

【0054】また、本発明の抗菌性ペーストのなかでも、界面活性剤として、リン酸エステル系共重合体もしくは有機変性オルガノポリシロキサンを用いたものは、銀イオンを含む抗菌性粉末と組み合わせても、ペーストが変色することがないため、塗料の色が重要なよう30な用途に対しても、有效地に用いることができる。